ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՁԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

՝Հայաստանի քիմիական հանդես

Химический журнал Армении 69, №4, 2016 Chemical Journal of Armenia

УДК 660.01+543.42

ФОТОХРОМНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОКСИФТОРИДНОЙ СИСТЕМЫ B₂O₃-Al₂O₃-LiF

А. Б. МАТЕВОСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2пер., дом 10 Факс: (374 10) 231275, E-mail: ionx@sci.am

Поступило 11 VII 2016

Исследованы диаграммы стеклообразования и плавкости системы B₂O₃-Al₂O₃-LiF для разработки фотохромных стекол и стеклокристаллических материалов. Методами электронной микроскопии и ДТА исследованы структурные особенности стекол, содержащих два стеклообразователя, область метастабильного фазового разделения системы. Изучен процесс направленной кристаллизации стекол для получения прозрачных фотоситаллов, дана структурно-химическая интерпретация изменения свойств материалов от состава и температуры термообработки. Выявлено, что активированные хлоридом серебра стекла с фотохромным эффектом расположены преимущественно в области метастабильной ликвации системы. Установлено, что эффект фотохромизма зависит также от величины молярного объема стекла.

Рис. 4, библ. ссылок 14.

Развитие светотехники и оптического приборостроения расширило задачи, связанные с разработкой новых стеклообразных материалов с совокупностью оптических и физико-химических свойств, отличающихся улучшенными свойствами и спектральной чувствительностью. К таким стеклам относятся фотохромные стекла, способные обратимо изменять светопропускание в видимой области спектра при воздействии ультрафиолетового или коротковолнового видимого излучения. В отличие от обычных видов стекол фотохромные стекла характеризуются метастабильными центрами окрашивания [1]. Светочувствительность фотохромного стекла обусловлена фотохимическими процессами, которые могут быть связаны как с переходом электронов между элементами

переменной валентности, так И с фотолизом галогенидов тяжелых металлов (галогениды равномерно распределены в объеме стекла в виде микрокристаллических образований). Благодаря высоким фотохромным характеристикам (оптическая плотность, скорости потемнения и релаксации) и технологическим свойствам наиболее распространены стекла с галогенидами серебра. В настоящее время применение фотохромных стекол не ограничивается в качестве оптических сред (светофильтры с переменным пропусканием, медицинские специальные очки и т.д.), и, ввиду отсутствия "усталости" при потемнении и релаксации, они уже используются в автоматических интегрирующих диафрагмах, запоминающих устройствах и т.п. [2].

Большинство известных фотохромных стекол, свойства которых обусловлены присутствием галогенидов серебра, по своему составу принадлежат к системам Me₂O-Al₂O₃-B₂O₃ и Me₂O-B₂O₃-SiO₂ (Me-Li,Na,K), а промышленные фотохромные стекла синтезированы на основе системы Ме₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ [3]. Оптические и релаксационные свойства фотохромных стекол зависят от их состава, концентрации светочувствительной фазы и размера их частиц, условий дополнительной термообработки и др. В настоящее время подробно исследованы свойства и процессы фазового разделения оксидных силикатных, боросиликатных и алюмоборосиликатных фотохромных стекол, однако влияние микроструктуры матричных стекол на спектральные характеристики и фоточувствительность стекол и ситаллов изучено недостаточно. Выявление общих закономерностей взаимосвязи состава и структуры исходного стекла с его фотохромными свойствами даст возможность синтезировать стекла и стеклокристаллические материалы с необходимыми свойствами.

Целью работы является исследование оксифторидных стекол системы B₂O₃-Al₂O₃-LiF как основа для получения фотохромных стекол и фотоситаллов, установление зависимости между микроликвационной структурой стекла и фотохромными свойствами. В твердом стекле структурные и фазовые изменения можно осуществлять термической обработкой вблизи температуры стеклования и выше. Образование границ раздела фаз микроликвационных областей в структуре стекла способствует получению наноразмерных, равномерно распределенных кристаллов, что имеет первостепенное значение для поликристаллической структуры прозрачного ситалла. Варьируя режимом термообработки стекла, можно в широких пределах изменять как количество выделяющихся кристаллических фаз, так и их средний размер [4].

Для большинства стеклокристаллических материалов, содержащих фториды, процессу зарождения кристаллов предшествуют метастабильная ликвация и разделение исходного стекла на аморфные составляющие. Рост кристаллической фазы до наноразмерных частиц позволяет получать прозрачный материал и не требует введения в матрицу стекла других катализаторов кристаллизации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез стекол проводился в электрической печи с карборундовыми нагревателями при температуре 1100-1350°С в платиновом тигле с продолжительностью 30-45 *мин*. В качестве сырьевых материалов использовались реактивы H₃BO₃, Al₂O₃, LiF марки "х.ч.". Скорость охлаждения расплава составила ~10°С·*с*⁻¹. Дифференциально-термический анализ (ДТА) стекол производился в платиновом тигле на дериватографе "Q-1500" (эталон Al₂O₃), скорость нагрева — 15° *мин*⁻¹.

Электронно-микроскопическое исследование стекол и термообработанных стекол проводилось на сканирующем электронном микроскопе "VEGA TS 5130MM" методом угольных реплик со свежих сколов образцов вакуумным напылением. Светопропускание и фотохромные свойства: скорость потемнения и просветления определялась на спектрофотометре "СФ-26" на полированных образцах толщиной 2 *мм*. В качестве источника активирующего излучения применялась ртутная лампа "ДРШ-250". Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и характеристические температуры интервала стеклования определялись на дилатометре "ДКВ-4" при скорости нагрева ~ 5°С:*мин*⁻¹.

Фотохромные стекла, которые получаются введением в их состав галогенидов тяжелых металлов, являются гетерогенными системами, состоящими из матричного стекла и кристаллической светочувствительной фазы. По разным данным, средний размер микрокристаллов равен 50-100Å, а среднее расстояние между ними равно 500-1000Å. Если учесть, что относительное объемное содержание светочувствительной фазы в стекле составляет не более 2.0%, то концентрация частиц составит порядка 10¹⁵-10¹⁸ част.см⁻³. Стекла, содержащие серебро, представляют особый интерес, т.к. они отличаются повышенной светочувствительностью, окраска в них проявляется значительно быстрее и при более низкой температуре тепловой обработки. В зависимости от размера коллоидных частиц серебра и разности показателей преломления стеклообразной матрицы и металлических частиц, равномерно распределенных в объеме стекла, можно получить стекла с широкой цветовой гаммой (полихромные стекла) [5,6].

На рис. 1а приведена область стеклообразования и фотохромизма в системе B₂O₃-Al₂O₃-LiF. Метастабильная ликвация, имеющая место в бинарной системе B₂O₃-LiF в области высокого содержания B₂O₃, проявляется также в тройной системе. В средней части области стеклообразования тройной системы (LiF 25-55%, Al₂O₃ 14-20%) выявлена широкая область метастабильной (подликвидусной) ликвации, которая

на диаграмме обозначена пунктирными линиями. Метастабильное расслаивание, частично ограничивающее область прозрачных стекол, практически устраняется при переходе в высокоалюминатную часть системы. В области образования стекол выявлены три тройные эвтектики и поле кристаллизации нового фторсодержащего инконгруэнтно плавящегося соединения LiAl₂B₂O₆F (т. раз. ~760°C) [7].



Рис. 1. а – область стеклообразования и фотохромизма в системе B₂O₃-Al₂O₃-LiF; б – зависимости температуры ликвидуса (T_L) и температуры ликвации (T_{лик}) от состава стекла.

Составы, содержащие более 45 *мол.*% Al_2O_3 , при температурах синтеза ~1350°С не образуют расплав из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы. Область метастабильной ликвации определялась по значению температур образования опалесценции в стекле. При вязкости стекол порядка 10⁷ *Па*·*с* (в области температуры деформации стекол) появление опалесценции и разделение фаз происходят при 10-15минутной выдержке. На рис.16 представлены зависимости температуры ликвидуса (T_L), системы и температуры ликвации стекол (T_{лик}) от состава по разрезу с постоянным содержанием $Al_2O_3 = 20$ *мол.*%.

Для выявления закономерностей микронеоднородной структуры стекол в зависимости от содержания LiF изучены стекла, полученные охлаждением расплава без дальнейшей дополнительной термообработки.

Рассмотрение электронно-микроскопических снимков стекол (рис. 2) показывает, что с увеличением концентрации ионов лития в стекле, отличающегося относительно высокой силой поля ($z/r^2=0.23$; при координационном числе Li⁺ = 6) и одновременным введением иона фтора, приводит к появлению областей фазового разделения и увеличению их размеров с повышением концентрации фторида.



Рис. 2. Микроструктура стекол по разрезу Al₂O₃ =20 мол.% при LiF = 20, 30, 40 мол.%.

Если микроструктура стекла, содержащего 20 мол.% LiF, представляет относительно однородную и гомогенную структуру и отличается во всем объеме высокой степенью упорядоченности, то на снимке микроструктуры стекла, содержащего 30 мол.% LiF, видны участки фазового разделения в виде капельной фазы. Следовательно, формируется микроликвационная двухфазная система без общей границы в виде капельной фазы в общей матрице. При более высоком содержании фторида в стекле наблюдается формирование микрокристаллов с одновременным присутствием каплевидной фазы. В целом, можно отметить, что и микрокристаллы, и каплевидная фаза погружены в общую матрицу исходного стекла. Результаты спектрального анализа на разных участках образцов стекол показывают, что концентрация элементов и их распределение в исходных стеклах в различных точках значительно отличаются: В − 2.71; Al − 1.09; О − 2.44 атм.%, и более сильное различие в составах связано с распределением элемента бора. Матричная фаза обогащается алюминием, а капельная — бором, она более легкоплавкая, и при термической обработке процесс кристаллизации стекла происходит с низким активационным барьером. Особенностью структуры стекол исследованной системы является также возможность основных стеклообразующих оксидов (B₂O₃ и Al₂O₃) входить в мотив структуры в двух координационных состояниях, что усложняет однозначную оценку влияния вводимых компонентов на значения физико-химических свойств. Из рис. 3 видно, что плотность, характеризующая количественное содержание массы стекла в единице объема, с увеличением концентрации LiF увеличивается.



Рис. 3. Зависимости плотности и мольного объема стекол системы B_2O_3 -Al₂O₃-LiF от состава по разрезам с постоянным содержанием Al₂O₃ =10 и 20 *мол*.%, и системы B_2O_3 -LiF.

Замедленное увеличение плотности стекол до 25% LiF объясняется аддитивным влиянием двух процессов, происходящих в структуре стекла: координационными изменениями BO₃→BO₄, приводящими к уплотнению структуры, и образованием концевых связей фтора, приводящих к разрыву пространственной структуры стекла и удалению структурных единиц. Указанные процессы приводят к уменьшению мольного объема стекол и оптимальному размещению ионов Li⁺ и F⁻ в этой структуре. Резкий подъем кривых в области содержания LiF 25-50 мол.% интерпретируется превалированием процесса координационных переходов. Прекращение роста плотности стекол связано со снижением количества В(O,F)₄ группировок за счет обратных координационных изменений $B(O,F)_4 \rightarrow BO_3$ в области высокого содержания модификатора [8]. Следует отметить интересное явление, связанное с более высокими значениями плотности стекол при постоянном содержании 10 мол.% Al₂O₃, по сравнению со стеклами, содержащими 20 мол.% Al₂O₃. Опережающий рост плотности стекол этого разреза объясняется значительной разницей длины связей Al-O (1.72 Å) и B-O (1.36 Å) в тетраэдрах AlO₄ и BO₄ с учетом преимущества иона алюминия строить свои полиэдры, т.е. сочетание и построение зависит как от концентрации модифицирующего катиона, так и от ионного радиуса стеклообразователя.

Наличие большой области метастабильной ликвации в литиевоалюмоборатной системе предопределило исследование возможности получения фотохромных материалов на основе неоднородных стекол. Фотохромные свойства стекол, характеризующиеся обратимым изменением светопропускания при воздействии излучения, обусловлены не только количеством светочувствительных компонентов, но и микроструктурой стекла. С целью выявления зависимости между склонностью структуры к микроликвации и фотохромными свойствами были исследованы стекла, расположенные практически на коноде, соответст-

вующие соотношению Al₂O₃/LiF=1/3, характеризующиеся наибольшей смешиваемостью. Следовательно, сохраняя соотношения в стекле Li⁺/Al³, изменялось соотношение боратных и алюминатных групп, ответственных за образование микроликвационной структуры. Наиболее высокие показатели свойств получены для фотохромных стекол на основе галогенидов серебра. Спектральная чувствительность соединений Аq (Cl,Br,I) лежит в области от 300 до 600 нм [9]. Предельная растворимость AqCl в исследованных стеклах определялась визуально по появлению опалесценции. В некоторых случаях использовался рентгенофазовый анализ. В наших исследованиях в качестве светочувствительного компонента было введено в стекло 0.15 масс.% AqCl, а в качестве сенсибилизатора — 0.02 масс.% Си₂О, и их соотношение в стекле оставалось постоянным для всех составов. Стекла варились в электрический печи в корундовых тиглях, и после выработки получены прозрачные стекла, обладающие устойчивыми, но слабо выраженными фотохромными свойствами.

Известно, что ультрафиолетовое облучение стекол, содержащих галогениды тяжелых металлов, приводит к протеканию в них фотохимических реакций, изменению структуры и свойств. Обратимая реакция протекает только при условии, если продукты реакции не реагируют с окружающей средой (матрицей стекла) и не образуют стабильных соединений с компонентами стекла. Установлено, что фотолиз светочувствительных соединений и образование центров окраски, равномерно распределенных по объему стекла, осуществляются по схеме:

$$Ag^{+}[Hal^{-}] \xrightarrow{hv_{1}} \leftarrow Ag^{0}[Hal^{0}]; nAg^{0} \rightarrow (Ag^{0})n$$

В присутствии меди, способной выступать в роли сенсибилизатора, протекает следующая реакция:

$$Cu^+ + hv \rightarrow Cu^{2+} + e; Ag^+ + e \rightarrow Ag^0; Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2.$$

После удаления активного излучения идет процесс самопроизвольного распада центра окраски типа (Ag^0) п образованием $Ag^+[Hal^-]$ [10]. Оптимальные размеры кристаллов галогенида серебра (10-50 *нм*) можно регулировать температурой и временем тепловой обработки. В исследованных стеклах эффект фотохромизма достигается при дополнительной термообработке стекол вблизи температуры начала деформации, что связано было с выделением светочувствительной фазы.

Как видно из рис. 4а, увеличение концентрации B₂O₃ в стекле приводит к возрастанию скорости фотохромного процесса и способствует получению фотохромных стекол с замедленной скоростью релаксации (восходящая ветвь кривых характеризует процесс потемнения, а нисходящая — обесцвечивание). Следовательно, увеличение концентрации в стекле Li⁺, отличающегося высокой силой поля, способствует замедлению скорости релаксации, что, по-видимому, связано с уменьшением растворимости AgCl в стекле, учитывая уменьшение мольного объема стекла за счет вхождения Li(O,F)₄, Li(O,F)₆ в межтетраэдрическую структуру стекла [11].



Рис. 4а. Изменения светопропускания фотохромных стекол в зависимости от содержания B_2O_3 в стекле: 1 – 55; 2 – 50; 3 – 45 мол% B_2O_3 ; б. Относительные удлинения закристаллизованных стекол: 1 – 650°C, 2 ч; 2 – 650°C, 4 ч; 3 – 700°C, 2 ч; 4 – 700°C, 6 ч.

Согласно данным рентгенофазового анализа, фотохромный эффект достигается за счет образования микрокристаллов, равномерно распределенных по всему объему стекла. Отметим, что, помимо основной кристаллической фазы, выделившейся во время кристаллизации стекла, проявляются также максимумы, характерные для хлорида серебра. При более длительной термообработке наблюдается усиление этих максимумов, что связано с ростом кристаллов и их стабилизацией. Следовательно, микроликвация как направленная кристаллизация однозначно способствует выделению микрокристаллов AgCl за счет образования новых поверхностей раздела фаз. Следует отметить, что если метастабильная ликвация стекла не обеспечивает образованию необходимой пространственной структуры, а точнее, определенного свободного межтетраэдрического объема, то фотохромный эффект может отсутствовать [12].

Установлено, что интенсивность фотохромного эффекта при постоянной концентрации AgCl и Cu₂O зависит от содержания B₂O₃ и, следовательно, от Al₂O₃ (рис. 4а), т.е. от микроструктуры стекла с учетом возможности алюминатных групп изоморфно замещать боратные группировки в структуре исследованных стекол. Спектры поглощения стекол охватывают видимую область спектра и имеют широкую полосу поглощения в области 580-630 *нм*, обусловленную присутствием коллоидных частиц Ag и Cu в кристаллах их галогенидов, т.е. в микроструктуре стекол образуются равномерно распределенные центры типа AgO/AgCl и CuO/CuCl. Окрашивание стекол происходит за счет рассеяния света на частицах из-за разности показателей преломления стеклообразной и дисперсной фаз.

Для получения прозрачных фотоситаллов методом направленной кристаллизации стекла нужно сначала образовать в стекле центры кристаллизации, а затем на этих центрах вырастить кристаллы определенного размера. Что касается структуры матричного стекла, следует выбирать стекла с микроликвационной структурой, способствующей в результате облучения образованию структурных дефектов и метастабильного состояния фотоэлектрона, который устойчив и сохраняет свою структуру при обычных температурах.

Для процесса метастабильной ликвации характерны все закономерности фазового разделения. С целью получения стеклокристаллических материалов на основе фторсодержащего стекла следует при низкотемпературной обработке обеспечить количество зародышей в единице объема стекла и регулировать скорость роста кристаллов. На рис.4б представлены зависимости относительного удлинения закристаллизованного стекла состава $B_2O_4 - 40$, $Al_2O_3 - 30$, LiF - 30 в разных режимах термообработки. Как видно из приведенных кривых, ход изменения значений Δ1/1 практически одинаков, с увеличением времени термообработки значения относительных удлинений закристаллизированных стекол уменьшаются. Однако при длительной термообработке (700°С, выдержка 6 ч, кр. 4) значения $\Delta l/l$ закристаллизованного образца резко увеличиваются, что связано с увеличением количества стеклофазы в ситалле при высоких температурах термообработки. Выявлено, что первичной кристаллической фазой является фторалюмоборат лития LiAl₂B₂O₆F, в структуре которого определяющими являются цепочки из ВО₃, В(O,F)₄ и Аl(O,F)₄ групп, а при дальнейшей термообработке выделяется боралюминат 2Al₂O₃·B₂O₃. Следовательно, на первой стадии термической обработки стекла, расположенного в поле кристаллизации фторалюмобората, происходит насыщение ионами лития и фтора фазы, богатой бором, далее кристаллизуется алюмоборат. Выделившиеся алюмобораты отличаются значительной асимметрией строения кристаллической решетки [13], а образование в частично закристаллизованном стекле частиц новой, более неупорядоченной фазы приводит к увеличению температуры деформации и снижению ТКЛР ситаллов.

Управляя процессами кристаллизации стекла на стадии выделения LiAl₂B₂O₆F и 2Al₂O₃ B₂O₃, получены фотохромные стеклокристаллические материалы с ТКЛР (25-30)10⁻⁷ *К*⁻¹. Это гетерогенные материалы, и 454 их термическое расширение складывается из суммы расширений составляющих фаз [14]. Из кривых рис. 4б видно, что чем больше количество двойного алюмобората, тем ниже значения относительного удлинения стеклокристаллического материала, полученного из монолитного стекла, закристаллизованного при разных температурах и экспозиции.

Таким образом, наличие метастабильной ликвации в структуре стекла, способствующей образованию фотохромного эффекта при наличии активатора, не является основным необходимым условием. Фотохромный эффект зависит также от оптимального распределения металлических ионов-активаторов в межтетраэдрическом объеме структуры стеклообразного материала, т.е. от величины молярного объема стекла.

ՖՈՏՈՔՐՈՄԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐ ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ B₂O₃-Al₂O₃-LiF ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Բ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Ֆոտոջրոմային ապակիների և ապակեբյուրեղային նյուժերի մշակման Համար ուսումնասիրված են B₂O₃-Al₂O₃-LiF Համակարգի ապակեգոյացման և Հալման դիագրամները: Էլեկտրոնային միկրոսկոպիայի և ԴԹԱ եղանակներով Հետազոտվել են երկու ապակեգոյացնող օջսիդներ պարունակող ապակիների կառուցվածջային առանձնաՀատկությունները, Համակարգի մետաստաբիլ ֆազային բաժանման տիրույթը: Թափանցիկ ֆոտոսիտալների ստացման Համար ուսումնասիրվել է ապակիների ուղղորդված բյուրեղացման պրոցեսը, տրված է ստացված նյութերի Հատկությունների փոփոխության մեկնաբանությունը՝ կախված դրանց բաղադրությունից և ջերմամշակման ջերմաստիճանից: Պարզված է, որ արծաթի ջլորիդով ակտիվացված ֆոտոջրոմային էֆեկտով ապակիները Հիմնականում տեղաբաշխված են Համակարգի մետաստաբիլ լիջվացիայի տիրույթում: Հաստատված է, որ ֆոտոջրոմիզմի էֆեկտը կախված է նաև ապակու մոլյար ծավալի արժեջից:

PHOTOCHROMIC GLASSES BASED ON OXYFLUORIDE SYSTEM LiF-Al₂O₃-B₂O₃

A. B. MATEVOSYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA Bldg. 10, II lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia Fax: (37410)231275, E-mail: ionx@sci.am

The charts of glass formation and fusibility for the B_2O_3 -Al₂O₃-LiF system have been investigated for the development of photochromic glasses and glass crystalline materials. The structural features of glasses containing two glass-former, the range of the metastable phase separation of the system have been investigated by the methods of electronic microscopy and DTA. The process of oriented crystallization in the glass has been studied for the synthesis of transparent photoceram glass; the structurally chemical interpretation is given for the changes of the materials properties depending on their composition and the temperature of heat treatment. It has been revealed that the glass activated by silver chloride and having photochromic effect is mainly located in the range of the system of metastable segregation. It has been established that the effect of photochromism also depends on the molar volume of glass.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голубков В.В., Цехомский В.Л. // Физика и химия стекла, 1986. т.12, №2, с.206.
- [2] Dotsenko A.V., Glebov L.B., Isekomskii V.A. Physics Photochromic Glasses. New York: CRC Press, 1998, 190 p.
- [3] Boyd R.W. Nonlinear Optics. Oxford, UK, 2008, p. 613.
- [4] Schmelzer J., Lembke U., Kranold R. //J. Chem. Phys., 2000, v.113, №3, p. 1268.
- [5] Авдеев С.П., Петров С.Н., Серба П.В., Гусев Е.Ю. // Прикладная физика, 2010, №3, с. 140.
- [6] Kaur A., Khanna A., Pesquera C., Gonzalez F., Sathe V. // J. Non-Cryst. Solids, 2010, v. 356, p. 864.
- [7] Матевосян А.Б., Арутюнян Н.М., Князян Н.Б. // Вестник ГИУА, 2012, вып. 15, №1, с. 68.
- [8] Матевосян А.Б. / Материалы II Межд. конф. по химии и химической технологии, Ереван, 2010, с. 123.
- [9] Olivares J., Reguejo-Isidro J., Del Coso R., De Nalda R. // J. Appl. Phys., 2001, v. 90, p. 1489.
- [10] Ushida H., Iwadate, Y., Hattori T., Nishiyama, S., Fukushima K., Ikeda Y., Yamaguchi M., Misawa M., Fukunaga T., Nakazawa T. // J. Alloys Compd., 2004, v. 377, p. 167.
- [11] Князян Н.Б. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №2, с. 258.
- [12] Sidek H.A.A., Rosmawati S., Talib Z.A., Halimah M.K., Daud W.M. // Am. J. Appl. Sci., 2009, v. 6, p. 1489.
- [13] Минерологическая энциклопедия / под ред. Л.Фрея, Л., Недра, 1985, 512 с.
- [14] Саркисов П.Д. / Труды Межд. науч-прак. конф., М., 2003, т. 1. с.54.